



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93100231 1

[51]Int.Cl⁵

C09K 5/00

[43]公开日 1994 年 8 月 3 日

[22]申请日 93.1.20

[71]申请人 北京科技大学

地址 100083北京市海淀区学院路30号

[72]发明人 龙 毅

[74]专利代理机构 北京科技大学专利代理事务所
代理人 刘月娥

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 磁致冷机用磁性致冷材料

[57]摘要

本发明提供了一种磁致冷机用磁性致冷材料,以 Gd 为基加入适量 Tb、Dy、Hv、Er、La、Y 等稀土元素,按配比混合后放入真空度为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 托的真空炉内熔炼,经反复多次熔炼后形成一系列组织均匀的固溶体,再在 $800 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 温度退火 6~12 小时。可获得一系列磁增大,居里温度高,易复合,适于工业化生产的磁性致冷材料。

权 利 要 求 书

1. 一种磁致冷机用磁性致冷材料, 其特征在于以Gd为基加入Tb、Dy、Ho、Er、La、Y等稀土元素, 按配比混合后放入真空度为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 托的真空炉内熔炼, 再按常规进行反复多次的熔炼, 形成一系列组织均匀的固溶体, 再将铸锭在 $800^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 温度退火6~12小时。

2. 根据权利要求1所述的磁性致冷材料, 其特征在于Gd与其它稀土元素的配比为 $\text{Gd}_{1-x} \text{Tb}_x$ X为0~0.8, $\text{Gd}_{1-x} \text{Dy}_x$ X为0~0.5, $\text{Gd}_{1-x} \text{Ho}_x$ X为0~0.25, $\text{Gd}_{1-x} \text{Er}_x$ X为0~0.25, $\text{Gd}_{1-x} \text{La}_x$ X为0~0.1, $\text{Gd}_{1-x} \text{Y}_x$ X为0~0.4。

说明书

磁致冷机用磁性致冷材料

本发明提供了一种磁致冷机用磁性致冷材料。

磁致冷技术因为其效率高于气体致冷,而且没有环境污染,引起了人们的极大兴趣。但是在室温附近(200-300K)温度范围内的磁致冷技术存在不少问题有待人们去突破;其中关键技术之一是探索具有大磁热效应的磁性材料。室温磁致冷技术采用的是Ericsson循环,该循环要求致冷材料在制冷温度范围内磁熵改变值 ΔS 不仅越大越好,而且不随温度变化而变化,即在制冷温度范围内磁熵改变值 ΔS 应保持为常数。室温范围内磁熵改变值最大的是金属Gd(Adv. Cryogen. Eng. P. 719. 1988)。但是该材料的磁熵改变值随温度有显著的变化,不能满足Ericsson循环的要求。SU 1021889提出采用单一的单晶GdTb材料作为磁致冷材料,单晶材料不易复合,制造价格偏高。专利J6230840、J61183441使用具有无数居里点集合的多相微晶及非晶材料作磁致冷材料,改善了材料的磁熵改变值的温度特性,使 ΔS 在居里点附近较宽的温度范围内变化缓慢,以满足Ericsson循环的要求。但是 ΔS 却比相应的结晶材料大大降低。而且制冷温度着重在200K以下。也有研究Fe基和Cd基化合物系列磁致冷材料来改善 ΔS 的温度特性,但是它们的 ΔS 仅有金属Gd的一半。

发明目的在于提供一种制冷温度在室温附近(200K以上),具有大磁熵改变值的多晶稀土固溶体磁致冷系列材料,该材料的居里温度可以根据制冷温度而连续变化。这些材料组合使用,可以使 ΔS 在制冷温度内近似为常数,满足Ericsson循环的要求,又

可以保证在制冷温度范围内有大的 ΔS 。

本发明的构成是以Gd为基加入Tb、Dy、Ho、Er、La、Y等稀土元素，其成分分配比为（原子比） $Gd_{1-x}Tb_x$ x 为0~0.8， $Gd_{1-x}Dy_x$ x 为0~0.5 $Gd_{1-x}Ho_x$ x 为0~0.25， $Gd_{1-x}Er_x$ x 为0~0.25 $Gd_{1-x}La_x$ x 为0~0.1， $Gd_{1-x}Y_x$ x 为0~0.4。按比例混合后放入真空度为 10^{-5} ~ 10^{-6} 的真空炉内熔炼，再按常规进行反复多次熔炼，形成一系列组织均匀的固溶体，再将铸锭在800~1000℃温度退火6~12小时可得到一系列 ΔS_{max} 为16~24 KJ/m⁻³ K的磁性致冷材料。由于Gd有大的磁矩，可以期望产生大的磁熵改变值 ΔS 。而在Gd中加入少量的一种或一种以上的L、Y、稀土元素，可以连续调节Gd的居里点，得到居里点不同的系列材料。同时因为Gd中加入的L、Y、稀土元素可以少量的连续的变化，因此至少不会大幅度减低Gd的磁性，影响材料的磁熵改变值。此外晶体结构相同的固溶体系列磁性材料复合后，它的磁熵改变值是单一材料的 ΔS 的迭加，结果在居里点附近可以得到大的并且近似为常数的磁熵改变值。

本发明的优点在于形成系列固溶体，易于复合，磁熵大、居里温度在室温附近且可调、适用于工业化应用。

附图对本发明进一步说明。

实施例

使用原材料纯度均大于99%的Gd、Tb金属，将原材料按表1的成分分配比混合放入真空度为 10^{-5} 托的真空炉内熔炼。为了得到组织均匀的铸锭，进行了反复多次的熔炼。随后让铸锭在900℃退火6个小时，使其进一步均匀化。对铸锭进行的X射线和扫描电镜分析结果

表明，材料组织为均匀的 Gd-Tb 固溶体。从铸锭上切下 $\phi 2.5$ mm 的圆柱样品，利用振动样品磁强计进行了磁性测量实验，以确定材料的居里点和计算磁熵改变值 ΔS 。样品的居里点如表 1 所示，这些居里点数据是从测量低磁场 ($H=8\text{KA}\cdot\text{m}^{-1}$) 下的磁热曲线上获得。可以看出，随着 Tb 成分增加，居里点逐渐下降。此外测试了样品在居里点附近的磁化曲线，如图 1 所示。从图 1 得出磁场变化时材料的磁熵改变值，如图 2 中实线所示。这里，磁场的变化从 0 到 $0.8\text{MA}\cdot\text{m}^{-1}$ 。由于 Tb 成分增加，居里点下降，所以 ΔS 的峰值也随 Tb 成分的增加向低温移动。GdTb 和 Gd 的实验磁熵改变值的最大值分别为： $\Delta S_{\text{max}} \text{ Gd}_{80}\text{Tb}_{20}=20.6$ $\text{KJ}/\text{m}^{-3}\cdot\text{K}$ ； $\Delta S_{\text{max}} \text{ Gd}_{60}\text{Tb}_{40}=21.5\text{KJ}/\text{m}^{-3}\cdot\text{K}$ ； $\Delta S_{\text{max}} \text{ Gd}=23.6\text{KJ}/\text{m}^{-3}\cdot\text{K}$ 。它们的磁熵改变值的最大值大于 Gd 的 87%。如果将 Gd 和 GdTb 混合使用，其磁熵改变值将是单一材料的磁熵改变值的迭加，结果在一定的温度范围内 ΔS 近似为常数，常数值为单一材料磁熵改变值 ΔS 的最大值。如图 2 虚线所示。

表 1 GdTb 固溶体的成分及磁热性能

样品成分	Gd	Gd ₉₀ Tb ₁₀	Gd ₈₀ Tb ₂₀	Gd ₇₀ Tb ₃₀	Gd ₆₀ Tb ₄₀
居里温度(K)	292	289	284	277	272
磁熵最大值 $\text{KJ}/\text{m}^{-3}\cdot\text{K}$	23.6		20.6		21.5

说明：表中 Gd₉₀Tb₁₀ 为 Gd 为 90%、Tb 为 10%，均为原子百分比，其它类推。

下面结合附图对本发明进一步说明：

图 1 为本发明在居里点附近的磁化曲线，曲线 1 为温度 296.4K，

曲线 2 为 286.4K, 曲线 3 为 281.1K, 曲线 4 为 277K, 曲线 5 为 277.2K, 曲线 6 为 263.3K。

图 2 为本发明材料的磁熵改变值和温度的关系图。曲线 1 为 $Gd_{60}Tb_{40}$, 曲线 2 为 $Gd_{80}Tb_{20}$, 曲线 3 为 Gd, (下标数字为原子百分比)。

说明书附图

